

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-131546

(43)Date of publication of application : 05.06.1991

(51)Int.Cl.

C03C 8/14

C03C 8/02

C03C 8/10

H01C 7/00

(21)Application number : 02-170197

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 29.06.1990

(72)Inventor : TANABE RYUICHI
NISHIHARA YOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 01180564 Priority date : 14.07.1989 Priority country : JP

(54) RESISTOR PASTE AND CERAMIC SUBSTRATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To make resistor paste capable of baking in a nonoxidizing atmosphere such as nitrogen and to obtain stable resistant value and resistance coefficient of temperature by using a mixture of a composition of glass powder and electroconductive powder blended with a specific metallic oxide as an inorganic component of resistor paste.

CONSTITUTION: Inorganic components of resistor paste are formed by blending a composition substantially comprising 20-70wt.% glass powder and 30-80wt.% SnO₂ powder doped with Sn and/or Sb with 0.1-20wt.% based on total amounts of the composition of at least one or more metallic oxides selected from the following groups (a-l). (a) NiO+Ni₂O₃, (b) MnO+MnO₂+Mn₂O₃+Mn₃O₄, (c) Bi₂O₃, (d) CeO₂+Ce₂O₃, (e) CuO+Cu₂O, (f) MoO₂+MoO₃, (g) WO₂+WO₃, (h) CoO+Co₂O₃+Co₃O₄, (i) CrO+Cr₂O₃, (j) Sb₂O₃+Sb₂O₅, (k) In₂O₃ and (l) FeO+Fe₂O₃.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-131546

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月5日

C 03 C 8/14
8/02
8/10
H 01 C 7/00

6570-4G
6570-4G
6570-4G
9058-5E
K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全10頁)

⑭ 発明の名称 抵抗体ペースト及びセラミックス基板

⑯ 特 願 平2-170197

⑰ 出 願 平2(1990)6月29日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)7月14日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-180564

㉑ 発 明 者 田 辺 隆 一 神奈川県横浜市神奈川区栗田谷62
㉒ 発 明 者 西 原 芳 幸 神奈川県川崎市中原区下小田中159-12
㉓ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉔ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

抵抗体ペースト及びセラミックス基板

2. 特許請求の範囲

1) 無機成分が重量%表示で実質的に、ガラス粉末20~70とSn及び/又はSbをドーブしたSnO₂粉末30~80からなる組成物に、該組成物の総量に対して、次の群から選ばれた少なくとも1つ以上の金属酸化物を0.1~20添加してなる抵抗体ペースト。

(a) NiO+Ni₂O₃

(b) MnO+MnO₂+Mn₂O₃+Mn₃O₄

(c) Bi₂O₃

(d) CeO₂+Ce₂O₃

(e) CuO+Cu₂O

(f) MoO₃+MoO₅

(g) WO₃+WO₅

(h) CoO+Co₂O₃+Co₃O₄

(i) CrO+Cr₂O₃

(j) Sb₂O₃+Sb₂O₅

(k) In₂O₃

(l) FeO+Fe₂O₃

2) ガラス粉末が重量%表示で

SiO₂ 10~70

Al₂O₃ 0~40

MgO+CaO+SrO+BaO 10~70

(MgO 0~40, CaO 0~40, SrO 0~60,

BaO 0~60)

Li₂O+Na₂O+K₂O+Cs₂O 0~10

PbO 0~10

ZnO 0~20

ZrO₂+TiO₂ 0~10

B₂O₃ 5~40

Ta₂O₅ 0~60

Nb₂O₅ 0~50

Ta₂O₅+Nb₂O₅ 0~60

からなることを特徴とする第1項記載の抵抗体ペースト。

3) 無機成分が重量%表示で実質的に、ガラス粉

末20～70とSnO₂及び／又はSbをドーブしたSnO₂粉末30～80からなる組成物に、鉄、銅、ニッケル、マンガン、モリブデン、タングステン、ビスマス、セリウム、コバルト、クロム、アンチモン、インジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属酸化物を上記組成物に対して0.1～20添加してなる抵抗体ペースト。

- 4) 第1項記載の抵抗体ペーストを使用して非酸化性雰囲気中で焼成されたセラミックス基板。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、セラミックス基板用の抵抗体ペーストに関するものである。

〔従来の技術〕

従来混成集積回路における抵抗はセラミックス基板上又は内部に銀(Ag)又はAg-パラジウム(Pd)導体を形成し、その間に抵抗体ペーストを印刷し、空気等の酸化性雰囲気中で約850～900℃で焼成し、形成されていた。その際に使

用されていた抵抗体ペーストは主としてRuO₄とガラスからなっていた。しかし最近ではマイグレーション等の信頼性の面からAg又はAg-Pd導体に代わり、銅(Cu)、導体を使用されるようになってきている。

しかし、Cu導体は窒素等の非酸化性雰囲気中で焼成しないと酸化されてしまうため、非酸化性雰囲気中で還元されないRuO₄は使用できない。

そこで最近、LaB₆とガラス粉末、SnO₂ドーブ品とガラス粉末、珪化物とガラス粉末等が提案されている。しかし、上記組み合わせは抵抗値や抵抗値温度係数(TCR)が十分に安定して得られないという欠点がある。

〔発明の解決しようとする課題〕

本発明は、窒素等の非酸化性雰囲気中で焼成が可能で、抵抗値、抵抗値温度係数(TCR)が安定的に得られる従来知られていなかった抵抗体ペースト及びセラミックス基板を新規に提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、無機成分が重量%表示で実質的に、ガラス粉末20～70とSn及び／又はSbをドーブしたSnO₂粉末30～80からなる組成物に、該組成物の総量に対して、次の群から選ばれた少なくとも1つ以上の金属酸化物を0.1～20添加してなる抵抗体ペースト。

- (a) NiO+Ni₂O₃,
- (b) MnO+MnO₂+Mn₂O₃+Mn₃O₄,
- (c) Bi₂O₃,
- (d) CeO₂+Ce₂O₃,
- (e) CuO+Cu₂O
- (f) MoO₃+MoO₄,

(g) WO₃+WO₄,

(h) CoO+Co₂O₃+Co₃O₄,

(i) CrO+Cr₂O₃,

(j) Sb₂O₃+Sb₂O₅,

(k) In₂O₃,

(l) FeO+Fe₂O₃.

無機成分が重量%表示で実質的に、ガラス粉末20～70とSnO₂及び／又はSbをドーブしたSnO₂粉末30～80からなる組成物に、鉄、銅、ニッケル、マンガン、モリブデン、タングステン、ビスマス、セリウム、コバルト、クロム、アンチモン、インジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種以上の金属酸化物を上記組成物に対して0.1～20添加してなる抵抗体ペースト、第1項記載の抵抗体ペーストを使用して非酸化性雰囲気中で焼成されたセラミックス基板等を提供するものである。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の抵抗体ペーストは単層又は多層セラミックス基板に使用されるものであり、焼成後

の固化したアルミナ基板等のセラミックス基板、あるいはセラミックス基板用のグリーンシート上に印刷等の方法により形成した後、窒素雰囲気中等の非酸化性雰囲気中で焼成されるものである。なお、%は特に記載しない限り、重量%を意味する。

本発明の抵抗体ペーストは、無機成分が実質的にガラス粉末20~70%、導電物質粉末30~80%とこのガラス粉末+導電物質粉末の総量に対して実質的に

- (a) $\text{NiO}+\text{Ni}_2\text{O}_3$,
- (b) $\text{MnO}+\text{MnO}_2+\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{Mn}_3\text{O}_4$,
- (c) Bi_2O_3 ,
- (d) $\text{CeO}_2+\text{Ce}_2\text{O}_3$,
- (e) $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}$,
- (f) $\text{MoO}_3+\text{MoO}_5$,
- (g) WO_3+WO_5 ,
- (h) $\text{CoO}+\text{Co}_2\text{O}_3+\text{Co}_3\text{O}_4$,
- (i) $\text{CrO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$,
- (j) $\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{O}_5$,

ている SnO_2 , Sb を通常 Sb_2O_3 の酸化物としてドーピングした SnO_2 が単独又は併用して使用できるが、その理由は、かかる物質は、導電率が高い、すなわち抵抗率が低い特性を有するため、導電物質とガラスとの複合体である本発明にかかる抵抗体の抵抗値を目標に合致させることが可能であるためである。

Sb を SnO_2 にドーピングしたものは、ドーピングしない SnO_2 に比較して抵抗値が低くなり、ドーピング量が多くなると抵抗値が高くなる。本発明にかかる抵抗が10 MΩ以下のものなら、上記ドーピング量は Sb_2O_3 の酸化物換算で0~20%が適正な範囲であり望ましい範囲は0.1~15%、特に望ましい範囲は1~10%である。また本発明にかかる抵抗が10 MΩ以上ならば上記ドーピング量は Sb_2O_3 の酸化物換算で20%以上のものも使用できる。

本発明にかかるガラスの粒度は、小さすぎると上記抵抗値が大きくなりすぎ好ましくなく、大きすぎるとガラスが十分に濡らすことができず、焼結層に空孔が大きくなり好ましくない。

(k) In_2O_3 ,

(l) $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$,

の群から選ばれた少なくとも1つ以上の金属酸化物を0.1~20%添加してなり、以下順次これらについて説明する。

ガラス粉末は、低温度(例えば900℃以下)で十分に流動性を有し、焼成時に上記導電物質粉末を覆って十分に濡らし、かつ焼結する SiO_2 - B_2O_3 系ガラスのものが好ましい。

かかるガラス粉末の含有量が20%より少ないと導電物質粉末を十分に濡らすことができないため、焼結層に空孔が多くなり、本発明の抵抗体ペーストを焼成することによって得られる抵抗体の強度が弱くなり、又抵抗値の安定性が低下するので好ましくなく、70%を超えると、導電物質粉末間の接着が少なくなり、上記抵抗値が大きくなりすぎ適当でない。

本発明にかかるガラス粉末は上記範囲中25~65%の範囲が望ましい。

一方、導電物質粉末としては、通常市販され

平均粒径は0.5~6 μmが必要な範囲であり、望ましい範囲は1~5 μmである。

一方、本発明にかかる導電物質粉末の粒度は、小さすぎると抵抗値が大きくなりすぎ好ましくなく、大きすぎるとセラミックス基板上で不均一になり、抵抗値のバラツキが大きくなるので好ましくない。平均粒径は0.01~5 μmの範囲が必要な範囲であり、望ましい範囲は0.05~3 μmである。

本発明にかかるガラス粉末は、無機成分が実質的に

SiO_2 10~70%

Al_2O_3 0~40%

$\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 10~70%

(MgO 0~40%, CaO 0~40%, SrO 0~60%,

BaO 0~60%)

$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Cs}_2\text{O}$ 0~10%

PbO 0~10%

ZnO 0~20%

$\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$ 0~10%

B_2O_3	5 ~ 40%
Ta_2O_5	0 ~ 60%
Nb_2O_5	0 ~ 50%
$Ta_2O_5 + Nb_2O_5$	0 ~ 60%

からなり、順次これらについて説明する。

かかる組成において、 SiO_2 はガラスのネットワークフォーマーであり、10%より少ないと、軟化点が低くなりすぎ耐熱性が低下し、再焼成時に変形を生じやすくなるので好ましくない。一方、 SiO_2 が70%より多いと、軟化点が高くなり過ぎ、焼成時にガラスの流動が悪くなり、導電物質粉末を覆って濡らすことができず焼結層の空孔が多くなりすぎ、抵抗の安定性が悪くなるので適当でない。望ましくは、15~60%の範囲である。

Al_2O_3 は必須ではないが、添加することにより、耐湿性の向上に効果がある。40%を超えるとガラスの軟化温度が高くなり、焼結性が悪くなり適当でない。望ましくは35%以下である。

$MgO + CaO + SrO + BaO$ はガラス粉末製造時の溶解

PbO は必須ではないが、ガラスのフラックス成分としての効果があり、又抵抗値が高くなる作用がある。10%を超えると抵抗値が不安定になり適当でない。望ましくは5%以下である。

ZnO は必須ではないが、ガラスの溶解性の改善のために20%まで含有することが可能であり、15%以下が望ましい範囲である。

$ZrO_2 + TiO_2$ は必須ではないが、添加することにより、抵抗体の耐湿信頼性を向上させることができる。添加量は10%が可能であるが、望ましくは7%以下である。

B_2O_3 はフラックス成分として用いるが、5%より少ないと軟化点が高くなり、焼結不足となり焼結層に空孔が多くなりすぎる。また40%を超えるとガラスの耐水性が低下し適当でない。望ましくは、7~38%の範囲である。

Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 は必須成分ではないが、抵抗値と抵抗値温度係数(TCR)の調整のために使用する。

Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 を導入することにより、抵抗値

性を向上させるため及び熱膨張係数を調整する目的で添加する。10%より少ないと、上記の溶解性が十分に向上しないと共にガラス製造時に失透を生じやすく、70%を超えると、熱膨張係数が大きくなりすぎ、いずれも適当でない。望ましくは15~65%の範囲である。

また、上記 $MgO + CaO + SrO + BaO$ の内の MgO 、 CaO はそれぞれ40%以上であると熱膨張係数が大きくなりすぎ不適当である。望ましい範囲は0~35%である。上記 $MgO + CaO + SrO + BaO$ の内の SrO 、 BaO はそれぞれ60%以上であると熱膨張係数が大きくなりすぎ不適当である。望ましい範囲は0~55%である。

$Li_2O + Na_2O + K_2O + Cs_2O$ は必須ではないが、添加することにより、ガラスの溶解性の向上を図ることができる。10%を超えると、熱膨張係数が大きくなりすぎ、基板とのマッチングが悪くなり、焼成後厚膜にクラックが入る可能性が大となり、適当でない。望ましくは8%以下である。

を高い方向へ動かすことができ、更にTCRを正の方向へ動かす効果がある。その量は、目標抵抗値に合致するように決める。

但し、 Ta_2O_5 は60%、 Nb_2O_5 は50%を超えると、ガラス化が困難となる。

Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ の必要な範囲、望ましい範囲については、それぞれ第1図、第2図、第3図に示す。

第1図は Ta_2O_5 を単独($Nb_2O_5=0$)で使用する場合の Ta_2O_5 の量の抵抗値に対する必要な範囲と望ましい範囲を示す説明図。

第2図は Nb_2O_5 を単独($Ta_2O_5=0$)で使用する場合の Nb_2O_5 の量の抵抗値に対する必要な範囲と望ましい範囲を示す説明図。

第3図は $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ の量の抵抗値に対する必要な範囲と望ましい範囲を示す説明図。

更に第1~3図の主な点を以下にまとめる。

Ta₂O₅、Nb₂O₅を単独で使用する場合は、各抵抗値に対するTa₂O₅、Nb₂O₅の使用範囲

抵抗値 (Ω/□)	Ta ₂ O ₅ (重量%) (Nb ₂ O ₅ =0)		Nb ₂ O ₅ (重量%) (Ta ₂ O ₅ =0)	
	必要な 範囲	望ましい 範囲	必要な 範囲	望ましい 範囲
10 K	0 ~ 18	0 ~ 9	0 ~ 12	0 ~ 6
100 K	0 ~ 46	0 ~ 30	0 ~ 34	0 ~ 20
1 M	0 ~ 60	0 ~ 50	0 ~ 50	0 ~ 45
10 M	0 ~ 60	15 ~ 50	0 ~ 50	10 ~ 45
100 M	0 ~ 60	—	0 ~ 50	—

Ta₂O₅、Nb₂O₅を並用する場合の各抵抗値に対するTa₂O₅、Nb₂O₅の使用範囲

抵抗値 (Ω/□)	Ta ₂ O ₅ +Nb ₂ O ₅ (重量%)	
	必要な 範囲	望ましい 範囲
10 K	0 ~ 18	0 ~ 9
100 K	0 ~ 46	0 ~ 30
1 M	0 ~ 60	0 ~ 50
10 M	0 ~ 60	10 ~ 50
100 M	0 ~ 60	—

による。

一方、前記金属酸化物は、抵抗値の調整、抵抗値温度係数(TCR)の調整及びレーザートリミング性の改良のために添加し、前記提示した酸化物の群の中で少なくとも1つの酸化物が添加されればよい。例えば、MnOが0.1~20%添加されるのみでも良い。

FeO、Fe₂O₃は抵抗値を上げ、TCRを負の方向へ動かす。CuO、Cu₂Oは抵抗値を上げ、TCRを負の方向へ動かす。NiO、Ni₂O₃は抵抗値を下げ、TCRを負の方向へ動かす。MnO、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄は抵抗値を下げ、TCRを正の方向へ動かす。WO₃、WO₂は抵抗値を上げ、TCRを正の方向へ動かす。Bi₂O₃は抵抗値を下げ、TCRを正の方向へ動かす。CeO₂、Ce₂O₃は抵抗値を上げ、TCRを正の方向へ動かす。CoO、Co₂O₃、Co₃O₄は抵抗値を上げ、TCRを正の方向へ動かす。Sb₂O₃、Sb₂O₅は抵抗値を下げ、TCRを正の方向へ動かす。In₂O₃は抵抗値を上げ、TCRを負の方向へ動かす。MoO₃、MoO₂は抵抗値を上げ、TCRを正

ガラス組成率の量は、目標抵抗、抵抗値温度係数(TCR)、レーザートリミング性に合致させる量を含む。

以上記載した望ましい範囲についてまとめる以下の通りとなる。

SiO ₂	15 ~ 60%
Al ₂ O ₃	0 ~ 35%
MgO+CaO+SrO+BaO	15 ~ 65%
(MgO 0 ~ 35, CaO 0 ~ 35, SrO 0 ~ 55, BaO 0 ~ 55)	
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O+Cs ₂ O	0 ~ 8%
PbO	0 ~ 5%
ZnO	0 ~ 15%
ZrO ₂ +TiO ₂	0 ~ 7%
B ₂ O ₃	7 ~ 38%
Ta ₂ O ₅	0 ~ 50%
Nb ₂ O ₅	0 ~ 45%
Ta ₂ O ₅ +Nb ₂ O ₅	0 ~ 50%

である。なお、Ta₂O₅、Nb₂O₅、Ta₂O₅+Nb₂O₅の各抵抗値に対する望ましい範囲は、第1~5図

の方向へ動かす。CrO、Cr₂O₃は抵抗値を上げ、TCRを正の方向へ動かす。

更に抵抗値の調整のためにレーザートリミングを行なう際のカット性を向上させることができる。前記金属酸化物量は、添加量は目標抵抗、抵抗値温度係数(TCR)レーザートリミング性に合致させる量を添加するが、その量は上記ガラス粉末と導電物質粉末の総量に対して0.1%より少ないと効果がなく、20%を超えると高温放置試験による抵抗値ドリフトが大きくなり、好ましくない。望ましくは0.2~18%の範囲である。上記金属酸化物の中で、抵抗値TCRを調整し抵抗値のドリフトを安定させる効果の点で望ましいものはNiO、MnO、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄、Bi₂O₃、CeO₂であり、この中で特に望ましい範囲はNiO、MnOであって、これらを単独または並用して使用できる。尚、上記添加される金属酸化物は、上記例示されたNiO、MnO等を主成分とするが、場合によってはその金属にかかる別のタイプの金属酸化物を含有していることもある。

即ち、鉄、銅、ニッケル、マンガン、モリブデン、タングステン、ビスマス、セリウム、コバルト、クロム、アンチモン、インジウム、これらの金属の酸化物を含有していても使用できる。

本発明の抵抗体ペーストの組成物は、各粉末が上記割合に混合されているものであり、以下本発明の抵抗体ペーストの作製方法とそれを使用した厚膜回路の製造の一例について説明する。

上記本発明の抵抗体ペーストの組成物に有機バインダー、溶剤からなる有機ビヒクルを添加し、混合し、ペースト状とする。この有機バインダーとしては、エチルセルロース、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリ α -メチルスチレン樹脂、溶剤としては、 α -テルピネオール；ブチルカルビトールアセテート；ブチルカルビトール；2,2,4-トリメチルペンタンジオール-1,3-モノイソブチレート；ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル等

気等の非酸化性雰囲気中で 800~1000℃程度、数分~数時間で一括焼成、多層基板を作成する。

なお、本発明の抵抗体ペーストには、着色のために上記金属酸化物以外の金属酸化物、耐熱性無機顔料等の着色顔料を0~5%添加することができる。

また、ガラス製造時、清澄剤、溶融促進剤として硝酸塩、亜硫酸、硫酸塩、フッ化物、塩化物等を0~5%添加してすることができる。

実施例

本発明にかかるガラス粉末の各原料を酸化物換算で表-1に示す割合で調合し、これを白金ルツボに入れ、1350~1500℃で2~3時間攪拌しつつ加熱攪拌した。次いでこれを水砕又はフレック状とし、更に粉碎装置により平均粒径0.5~5 μ mになるように粉碎し、ガラス粉末を製造した。次いで導電物質として Sn_2O_3 及び Sb を Sb_2O_3 の酸化物換算で5%ドープした Sn_2O_3 粉末を平均粒径0.01~5 μ mになるよう

が通常使用できる。さらに分散剤として界面活性剤を添加してもよい。

次いで焼成後の固化したアルミナ基板、又はガラスセラミックス基板等のセラミックス基板上に導体を作成するために、Cuを主成分とするCuペースト等の導体ペーストを所定の回路パターンに印刷等の方法で形成、乾燥後、酸素濃度約20ppm以下の窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気中で800~1000℃程度、5~30分程度で焼成する。この焼成条件の望ましい範囲は880~920℃で、7~15分である。次いで、抵抗を設けるべき所定個所に上記本発明の抵抗体ペーストを印刷した後乾燥させ、上記窒素雰囲気中、800~1000℃程度、5~30分程度で焼成する。この焼成条件の望ましい範囲は880~920℃、7~15分である。

多層セラミックス基板一括焼成の場合は、上記Cuペーストと本発明の抵抗体ペーストを印刷したセラミックス基板用等のセラミックスのグリーンシートを熱圧着後積層し、上記窒素雰囲気

に調整した。次に表-2に示す金属酸化物を表-1のサンプル番号に対応して表-1の粒径で準備した。次いでこれらのガラス粉末と該導電物質粉末と該金属酸化物を表-1、表-2に記載の割合で混合し、本発明の抵抗体ペーストにかかる組成物を得た。

次いでこれらに有機バインダーとしてエチルセルロース溶剤として α -テルピネオールからなる有機ビヒクルを添加し、混練し、粘度が 30×10^4 cpsのペーストを作成した。次いで固化したアルミナ基板上に本発明にかかる抵抗の電極としてCuペーストを所定の回路にスクリーン印刷、乾燥、酸素濃度20ppm以下の窒素雰囲気中900℃、10分で焼成した。

次いで、抵抗所定個所に上記抵抗体ペーストを200メッシュスクリーンでスクリーン印刷し、乾燥し、酸素濃度20ppm以下の窒素雰囲気中900℃、10分で焼成した。焼成膜厚は約15 μ mであった。

このようにしてセラミックス基板上に回路を

作成した。この回路について、抵抗値、抵抗温度係数(TCR)、高温放置による抵抗値ドリフトを測定した。これらの結果を表-1に記載した。表-1から明らかなように本発明にかかる抵抗体ペーストは抵抗特定に優れ、厚膜回路用抵抗体ペーストとして、十分使用できる特性を有することが認められる。

比較例として本発明にかかる抵抗体ペースト以外のものについても同様の評価を行なったので表-3に記載した。

なお、各特性の測定方法は次の通りであり、

1) 抵抗値及び抵抗温度係数(TCR)

25℃、-55℃、+125℃の抵抗値(R_{25} , R_{-55} ,

R_{125})の測定を恒温槽中で抵抗計により測定し、次の式により算出した。

$$\text{Cold TCR} = \frac{R_{25} - R_{-55}}{R_{25} \times (25 - (-55))} \times 10^6 (\text{ppm}/^\circ\text{C})$$

$$\text{Hot TCR} = \frac{R_{125} - R_{25}}{R_{25} \times (125 - 25)} \times 10^6 (\text{ppm}/^\circ\text{C})$$

ii) 高温装置による抵抗値ドリフト

150℃の恒温槽中で100時間放置し、次の式により算出した。

$$\frac{R_{100h} - R_0}{R_0} \times 100(\%)$$

上式において

R_{100h} = 100時間後の抵抗値

R_0 = 抵抗の初期値

表 - 1

		実 施 例																						
サンプル番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
ガラス組成(重量%)	SiO ₂	30	10	25	20	60	20	30	20	12	35	50	30	22	23	12	15	15	20	17	12	15	17	
	Al ₂ O ₃	10	18	0	5	0	0	0	0	1	14	3	0	16	8	7	12	10	10	4	0	18	13	
	MgO	1	0	0	0	5	0	0	0	0.5	1	25	2	32	0	0	0	20	5	0	30	2	0	
	CaO	5	0	0	3	5	0	5	20	0.5	3	3	15	0	40	0	0	2	1	10	0	30	0	
	SrO	12	0	20	30	20	10	5	19	58	14	0	30	0	0	58	45	5	2	20	0	0	40	
	BaO	12	10	40	12	0	0	15	0	0.2	14	0.5	6	15	12	0.5	15	10	18.5	8	19	10	20	
	Li ₂ O	0	1	0	0	0	0	0	1	0.5	5	6	0	1	0	1	0	0	5	0	8	0	0	
	Na ₂ O	0	2	1	0	0	0	0	2	0.5	1	0	0	0	2	2	0	0	3	0	0	0	0	
	K ₂ O	0	1	0	0	0	0	0	5	0.5	3	0	0	0	0	0	5	1	0	1	10	0	0	0
	Ce ₂ O	0	1	1	0	0	0	0	2	0.5	0	0	0	0	0	0	1	0	10	1	0	0	0	0
	PbO	0	0	5	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	2	1	0	0	5	10	8	0	0	2
	ZnO	0	15	0	5	0	0	0	0	1	0	0	0	1	2	3	2	0	1	10	2	0	0	0
	ZrO ₂	0	2	0	3	0	0	0	0	0.5	0	0	0	2	0	1	1	5	1	2	8	10	0	0
	TiO ₂	2	0	0	2	0	0	0	0	0.5	0	0	0	1	2	1	0	5	1	2	0	0	0	0
B ₂ O ₃	28	40	8	20	10	20	15	30	8	9	10	15	8	8	8	9	10	20	9	20	10	8		
Ta ₂ O ₅	0	0	0	0	0	50	0	0.5	0.8	0.5	1.5	2	0	1	0.5	0	3	1	0	0	3	0		
Nb ₂ O ₅	0	0	0	0	0	0	30	0.5	14.5	0.5	1	0	0	1	0	0	0	1.5	0	1	2	0		
構成	ガラス粉末	50	40	70	20	45	40	50	30	38	45	38	47	45	52	32	35	50	40	45	41	40	37	
	導電物質 SnO ₂	50	60	0	80	0	40	50	70	62	0	62	53	55	48	68	65	50	60	55	59	60	63	
	物質 SbF ₃ -SnO ₂	0	0	30	0	55	20	0	0	0	95	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
平均(粒度係数%)	ガラス粉末	0.5	1.0	3.0	1.0	5.0	1.0	1.0	2.5	1.5	2.5	2.0	2.3	2.0	4.0	4.5	3.5	2.5	2.8	1.5	0.8	1.0	1.5	
	導電物質粉末	0.1	0.2	0.01	1.0	1.0	2.0	0.5	5.0	0.05	2.2	2.0	2.0	2.5	2.5	3.0	3.5	4.0	3.5	3.0	2.5	3.0	3.5	
	金属酸化物粉末	0.2	0.5	1.0	1.5	0.01	0.1	2.0	5.0	1.0	1.5	1.0	0.6	0.3	1.0	1.5	1.7	2.0	1.0	0.05	0.7	1.5	1.0	
特性	抵抗値	700K	20K	60M	2K	150K	1.5M	90M	5K	150K	200K	10K	500K	320K	950K	8K	8K	850K	25K	200K	22K	35K	10K	
	Hot TCR	- 50	- 80	+ 20	-150	- 80	+ 50	+120	+100	-160	+ 50	+ 60	+100	- 80	- 70	+ 50	+ 90	- 50	+ 50	+ 80	- 90	- 50	+ 60	
	Cold TCR	- 80	-100	+ 30	-200	-100	+ 80	+150	+ 80	-200	+ 30	+ 50	+ 60	- 90	- 50	+ 60	+100	- 80	+ 70	+ 80	- 70	- 80	+ 50	
	抵抗値ドリフト	-0.2	+0.8	+1.0	+0.8	-0.2	-0.8	+0.2	+0.8	-0.7	+0.7	+0.2	+0.1	-0.4	-1.0	-0.9	+0.2	-0.1	-0.8	-1.0	-0.7	-0.5	+0.6	

*金属酸化物は表-2に提示、単位は重量%

表 - 1 の 続 き

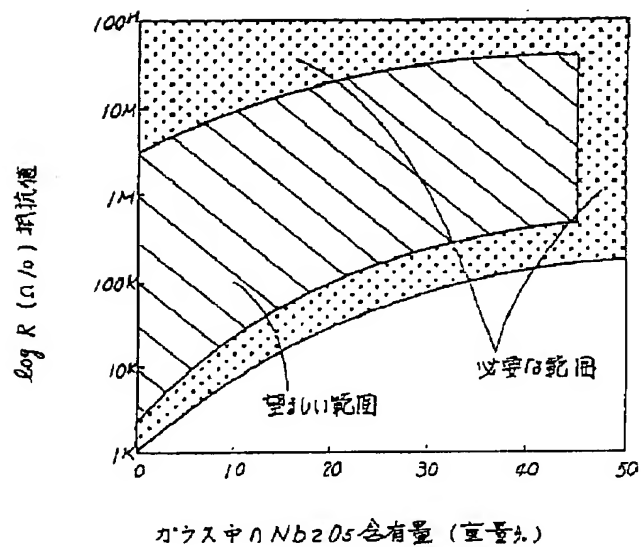
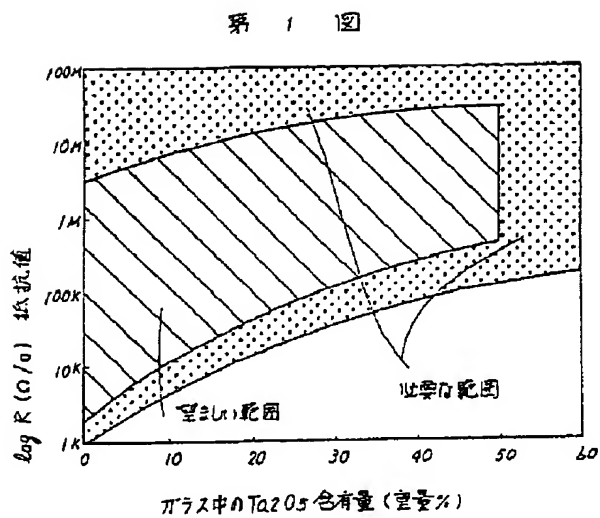
		実 施 例																							
サンプル番号		23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	
ガ ラ ス 組 成 (重 量 %)	SiO ₂	22	20	12	15	12	15	12.5	30	20	50	32	30	20	30	23	20	20	23	21	30	12.5	12	15	
	Al ₂ O ₃	3	5	1.5	3	0	8	0.5	0	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0.5	0	8		
	MgO	0	6	10	8	12	5	0	5	1	0	7	5	6	5	3	8	6	6	3	5	0	12	5	
	CaO	0	6	10	2	4	5	0	10	5	8	10	10	2	12	7	7	5	6	7	10	0	1	5	
	SrO	50	6	10	10	0	8	16	10	10	12	10	28	25	8	19	30	35	27	20	10	16	0	8	
	BaO	0.5	17	0.5	18	8	19	10	20	0.5	5	20	2	5	20	1.3	19	19	6	4	20	10	8	19	
	Li ₂ O	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Na ₂ O	0	1	3	2	0	0.5	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	
	K ₂ O	0	1	1	1	0	0.5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	
	Ca ₂ O	0	1	0	2	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	PbO	5	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	ZnO	0	20	5	5	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
	ZrO ₂	5	2	0	1.5	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	TiO ₂	5	3	0	2.5	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
・ 構 成	ガラス粉末	47	35	45	40	38	38	47	45	32	50	41	40	37	47	35	70	40	30	50	47	47	32	50	
	導電物質	53	0	55	60	62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30	50	20	13	40	30	28	
	SbF-7SnO ₂	0	65	0	0	0	62	53	55	68	60	59	60	63	53	65	30	30	20	30	40	13	38	22	
	ガラス粉末	2.0	2.5	3.0	3.5	2.0	2.0	2.5	3.5	4.0	4.5	5.0	1.5	0.5	1.0	0.8	4.0	5.0	5.0	1.5	0.5	5	2	1	
平均 粒 径 (μm)	導電物質粉末	4.0	3.2	2.5	2.0	1.5	2.5	1.5	2.0	2.6	3.0	0.5	1.0	0.7	0.8	0.5	1.0	4.0	0.1	1.5	0.5	5	2	1	
	金属酸化物粉末	1.2	3.0	2.0	1.5	0.7	1.5	5.0	4.5	1.0	0.5	1.5	2.5	3.5	4.0	0.05	0.01	1.0	2.0	1.5	0.5	5	2	1	
特 性	抵抗値	300K	6K	350K	150K	1.6M	900K	85M	200K	6M	300K	15K	12K	8K	150K	700K	85M	25K	350K	27M	130K	60M	800K	10 M	
	Hot TCR	-120	-50	-80	+50	-120	+100	-50	+80	-150	+60	+50	+80	+40	+50	-50	-80	-50	-100	+50	+70	+150	+200	+100	
	Cold TCR	-100	-80	+100	+60	-100	+90	-70	+80	-140	+60	+40	+90	+30	+60	-30	-70	-60	-90	+30	+80	+180	+150	+80	
	抵抗値リフト	-0.9	+1.0	-0.9	-0.2	+0.5	+0.2	-0.8	-0.1	+0.7	+0.2	+0.4	-0.3	+0.3	-0.2	-0.1	+0.1	-0.2	+0.3	+0.1	-0.1	-0.8	+1.0	-0.2	

*金属酸化物は表-2に提示、単位は重量%

表 - 2

		実 施 例																					
サンプル番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
添 加 物 質 (重 量 %)	NiO	0.6	0	0	18	0	0	0	2	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	MnO	0	0	1	0	0	0	5	0	0	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	MnO ₂	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	8	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Mn ₂ O ₃	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	18	0	0	0	0	0	0	0	0
	Mn ₃ O ₄	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	18	0	0	0	0	0	0
	Bi ₂ O ₃	0	1	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
	CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	15	0	0	0
	FeO	0	0.5	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	0	0
	Fe ₂ O ₃	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	0
	CuO	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
	Cu ₂ O	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ni ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	MoO ₃	0	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	MoO ₂	0	2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	WO ₃	0	0	0	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	WO ₂	0	0	0	0	2	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ce ₂ O ₃	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	CoO	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Co ₂ O ₃	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Co ₃ O ₄	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Cr ₂ O	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Cr ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ir ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Sb ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Sb ₂ O ₅	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

第 2 図



第 3 図

